

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-74695

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月14日

D 21 H 17/67  
17/28  
17/33

7921-4L D 21 H 3/78  
7921-4L 3/28  
7921-4L 3/36

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 製紙方法

⑰ 特 願 昭63-224342

⑱ 出 願 昭63(1988)9月7日

⑲ 発 明 者	渡 部	淑 風	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑲ 発 明 者	安 藤	幹 夫	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑲ 発 明 者	松 村	光 信	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑲ 発 明 者	谷 本	健 二	千葉県船橋市坪井町722番地1	日産化学工業株式会社中央研究所内
⑲ 出 願 人	日産化学工業株式会社		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1	

明 細 書

1. 発明の名称

製紙方法

2. 特許請求の範囲

(1) セルロース繊維又はこれと無機質填料を含有する製紙原液を抄紙し、脱水した後乾燥することによる製紙方法において、当該製紙原液に、5～20ミリミクロンの範囲内のほぼ一様な太さで一平面内のみの伸長を有し、かつ、動的光散乱法による粒子径が40～300ミリミクロンである細長い形状のアニオン性シリカゾルとカチオン性基含有ポリマーとを、上記ポリマーの1重量部にに対し上記シリカゾルのSiO<sub>2</sub> 0.1～1.0重量部の比率に、そして上記製紙原液中のセルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し、上記ポリマーは0.05～1.0重量%となる比率に、加えることを特徴とする製紙方法。

(2) 加えられるシリカゾルの量が、SiO<sub>2</sub>として製紙原液中のセルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し0.05～5.0重量%である第(1)請

求項に記載の製紙方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、セルロース繊維又はこれと無機質填料を主成分とする紙の製造方法の改良、特に抄紙工程におけるセルロース繊維及び無機質填料の歩留りを向上せしめる製紙方法に関する。

<従来の技術>

製紙方法の改良は、セルロース繊維及び填料の歩留り向上、紙力の向上、生産性の向上などを目的として装置の改良、カチオン性デンプンなどの各種添加剤の改良、抄紙プロセスの改良などが行なわれて来た。

従来、硫酸アルミニウムを凝集剤及びサイズ剤の定着剤として、アニオン性有機ポリマーを紙力増強剤及び歩留り向上剤として使用する酸性抄紙法が一般的であった。近年、コストダウン、紙質の向上などを目的として、無機填料の添加量を増加させたり、又、良質なパルプの不足を補うために或いはコストダウンのために低品質パルプ、故

紙等の使用を増加させたり、更に生産性の向上のために抄速を増大させること等が行われて来た。又、硫酸アルミニウムを多量に使用する酸性抄紙法は紙の耐久性の低下、白水の再利用不能、設備の腐蝕、無機填料の炭酸カルシウムの使用不能などを避けるために中性抄紙法が多く採用されるようになって来た。これらのために従来の酸性抄紙で確立した方法又は添加剤では十分な効果が得られないことから、特に歩留り向上剤及び向上方法の開発が要望され種々の提案がなされて来た。

特開昭55-6587号にはカチオン性デンプン、アクリルアミド共重合体などのカチオン性成分と天然のデンプン、カルボキシメチルデンプン等のアニオン性成分との組合せによる方法が、また、特開昭55-12824号にはカチオン性樹脂エマルジョンとアニオン性水溶性ポリマーを組合せて用いる方法が提案されている。特開昭57-51900号にはコロイダルシリカがセルロース繊維及び無機質填料に吸着し易く又カチオン性物質と強く凝集することから、これを利用してカチオン性デンプンとアニ

オン性シリカゾルを併用することによって、セルロース繊維-無機質填料-カチオン性デンプン-コロイダルシリカの4成分凝集複合体を形成せしめて抄紙する方法が提案されている。

特開昭62-191598号にはカチオン性ポリマーとベントナイトの組合せ添加により歩留りを向上させる方法も提案されている。特開昭62-15391号には陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーとコロイド状珪酸を添加する方法が、更に特開昭62-110998号にはコロイド珪酸及びカチオン性もしくは両性のポリアクリルアミド誘導体とカチオン性デンプンを添加する方法が提案されている。

<発明が解決しようとする課題>

特開昭55-6587号及び同55-12824号に記載されている如きカチオン性の有機ポリマーとアニオン性の有機質ポリマーを組合せて使用する方法では、セルロース繊維及び無機質填料の歩留りを向上出来、かつ紙力強度を向上させることが出来るが、濾水性が悪いために生産性が低く、又、地合など

の紙の紙質が低下する。

特開昭57-51900号に提案されているカチオンデンプンとアニオン性シリカゾルの組合せでは、歩留りも良く、濾水性が良いために生産性が高く、地合などの紙質も良好で紙力も大きい、抄紙条件によってはまだ十分な歩留りが得られない場合がある。

特開昭62-191598号に提案されたカチオン性ポリマーとベントナイトを組合せて添加する方法、特開昭62-15391号に提案の陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマーとコロイド状珪酸を組合せて添加する方法及び特開昭62-110998号に提案のコロイド状珪酸とカチオン性若しくは両性ポリアクリルアミド誘導体とカチオン澱粉とを組合せて添加する方法のいずれによっても未だ十分な歩留り向上、濾水性の向上が達成されない。

本発明の目的は製品の紙力、紙質などを低下することなく抄紙工程においてセルロース繊維及び無機質填料の歩留りを充分に高め、且つ濾水性を高めることにより抄紙工程、乾燥工程での生産効

率を高め得る抄紙方法を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

本発明の製紙方法は、セルロース繊維又はこれと無機質填料を含有する製紙原液を抄紙し、脱水した後乾燥することによる製紙方法において、当該製紙原液に、5〜20ミリクロンの範囲内のほぼ一様な太さで一平面内のみの伸長を有し、かつ、動的光散乱法による粒子径が40〜300ミリミクロンである細長い形状のアニオン性シリカゾルとカチオン性基含有ポリマーとを、上記ポリマーの1重量部に対し上記シリカゾルのSiO<sub>2</sub> 0.1〜1.0重量部の比率に、そして上記製紙原液中のセルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し上記ポリマーは0.05〜1.0重量%となる比率に、加えることを特徴とする。

本発明の抄紙方法に用いられるセルロース繊維は、通常の製紙に用いられるセルロースバルブをビーター等で叩解したものである。セルロースバルブは、化学バルブ、機械バルブ、熱-機械バルブ、砕木バルブなどのいずれでもよい。又故紙も、

これらの新しいバルブの一部代替のために用いることができる。

本発明に用いられる無機質填料は、通常の製紙用鉱物填料でよく、例えばカオリンクレー、白土、酸化チタン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレー、ウォラストナイト、合成シリカ、タルク、水酸化アルミニウム、鉱物繊維、ガラス繊維、バーライトなどが挙げられる。これらの填料は、水酸化アルミニウムを除いていずれも使用されるpH条件ではアニオン性の表面を有している。重質の炭酸カルシウムはそのままでは弱アルカリ性であって、カチオン性を有しているが、一度酸で中和した後アルカリ性にしたものはアニオン性を示すことから抄紙条件下ではアニオン性である。ポリアクリル酸ソーダのような分散剤で分散した炭酸カルシウムもアニオン性である。

無機質填料は製品の紙中のセルロース繊維に対して150重量%以下となるように原液中加入されるのが好ましいが、これより高い含有率となってもよい。製紙原液のpHは4~10が適当であ

る。

本発明においても、製紙原液中のセルロース繊維の濃度は通常の製紙方法における製紙原液中のセルロース繊維の濃度と同様でよい。本発明の目的が達成される限り、製紙原液には定着剤、サイズ剤、消泡剤、スライムコントロール剤、染料、顔料等の添加剤を加えてよい。

本発明に用いられるカチオン性基含有ポリマーは、水溶性又は水にコロイド状分散する性質を有する有機の高分子量ポリマーであって、その分子中に第4級アンモニウムカチオン基等のカチオン性の基を有するものである。また、このポリマーはアニオン性基を含有してもよいが、水中でセルロース繊維、無機質填料、アニオン性コロイダルシリカ粒子等、負に帯電している粒子に対し電気的引力を示すに充分なカチオン性の基を有するものである。このようなポリマーとしては、従来から使用されているものでよく、市販品としても容易に入手することができる。

このようなカチオン性基含有ポリマーの例とし

て、カチオン性又は両性のデンプンが挙げられる。これらのデンプン誘導体は、ジャガイモデンプン、とうもろこしデンプン、小麦デンプン、タピオカデンプン、それらの酸化デンプン、加水分解デンプン等から、通常の方法、例えば第4級アンモニウムクロライドとの反応によって容易につくられ、置換度0.01~0.05にカチオン性基を含有するものが好ましい。また、カチオン性又は両性のグァーガム、カチオン性ガラクトマンナン等も用いることができる。

更に別の例として、カチオン性又は両性のポリアクリルアミド、カチオン性又は両性の変成ポリアクリルアミド、カチオン性ポリエチレンイミン、カチオン性ポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂、カチオン性尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。これら合成の樹脂としては、分子量1万~1000万程度のものが好ましく、また、置換度0.02~0.5程度にカチオン性基を有するものが好ましい。ポリマー分子中にカチオン性基を導入することは、アミド基をホフマン反応、マ

ソニック反応等により容易に行なうことができ、また、アニオン性基を導入することは、カルボキシル化反応、スルホメチル化反応等により容易に行なうことができるが、これらカチオン性基含有ポリマーとしては、市販工業製品を用いるのが簡便である。

本発明に用いられる細長い形状のアニオン性シリカゾルは、これを構成するコロイダルシリカ粒子がその形状として5~20 $\mu$ mの範囲内のほぼ一様な太さで一平面内のみの伸長を有し、かつ動的光散乱法によるその粒子径が40~300 $\mu$ mである細長い形状を有する。このゾル中に存在する多数のコロイダルシリカ粒子の形状は同一に限られていないが、共通して細長い形を有し、ほぼ真直なもの、屈曲しているもの、分枝を有するもの、環を有するもの等であるが、屈曲しているもの及び分枝しているものが大半を占める。

本発明に用いられる上記シリカゾルは、下記(a)、(b)及び(c)の各工程、

(a)  $\text{SiO}_2$ として2~6重量%を含有する活性珪酸

のコロイド水溶性に、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物を含有する水溶液を、上記活性珪酸の $\text{SiO}_2$ に対して $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 又はこの両者として重量比1500~8500 ppmとなる量加えて混合する工程、

(b) (a)工程により得られた水溶液に、アルカリ金属水酸化物、有機塩基又はそれらの珪酸塩を $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $\text{SiO}_2$ は上記活性珪酸に由来するシリカ分と上記珪酸塩のシリカ分の含量を、そしてMは上記アルカリ金属原子又は有機塩基の分子を表わす。)モル比として20~200となるように加えて混合する工程、及び

(c) (b)工程によって得られた混合物を60~150℃で0.5~40時間加熱する工程を包含する方法によってアルカリ性の水性シリカゾルとして製造される。このアルカリ性の水性シリカゾルを陽イオン交換することにより酸性のシリカゾルを製造することが出来る。上記細長い形状を有するシリカゾルとしてはpH2~11のものが使用出来るが保存安定性の良いアルカリ性のゾルが好ましい。

原液を通常の抄紙方法で抄いた後、脱水及び乾燥の工程を経ることにより容易に得られる。

#### <作 用>

本発明により、上記製紙原液に加えられた独特な形状を有するアニオン性シリカゾルは、この製紙原液中で、加えられたカチオン性基含有ポリマーと共にセルロース繊維-カチオン性ポリマー-アニオン性シリカ粒子からなる強固な凝集体又はセルロース繊維-無機質填料-カチオン性ポリマー-アニオン性シリカ粒子からなる強固な凝集体を形成させるように働く。この凝集体は、製紙原液中で電解質の存在、液から受けるせん断力の作用等に対し高い抗力を示し、通常の抄紙網上に確実に保持されることによって、製紙原液に加えられたセルロース繊維、無機質填料等の歩留りが著しく向上する。従来用いられていた球状のシリカゾルに比べ、上記細長い形状のシリカゾルは、その独特の細長い形状が上記凝集体の形成に際し、強固な凝集体の生成に有利に作用しているものと考えられる。

上記細長い形状のアニオン性シリカゾルの一部を代替して、或いはこれと一緒にアニオン性ポリマー、例えば、アニオン性ポリアクリルアミド、アクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体、スルホン酸基含有メラミンホルムアルデヒド縮合物等従来から知られているポリマーを用いることもできる。

本発明の製紙方法において上記製紙原液に加えられる上記カチオン性基含有ポリマーの量は、上記原液中のセルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し0.05~10.0重量%が適当である。また、加えられる上記アニオン性シリカゾルの量は、上記カチオン性基含有ポリマーの量に対し重量比で $\text{SiO}_2$ として0.1~10倍が適当であり、好ましくは、上記原液中のセルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し0.05~5.0重量%である。

本発明の製紙方法による製品の紙は、上記カチオン性基含有ポリマーと細長い形状のアニオン性シリカゾルとが加えられ、充分に混合された製紙

製紙原液に加えられるカチオン性基含有ポリマーの量が、この原液中のセルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し0.05重量%以下では、セルロース繊維、填料等の充分な歩留りが達成されない。このカチオン性基含有ポリマー量が多くなるにつれて歩留りは高くなるが、10重量%以上もの多量添加は、紙の生産コストを高め、また、紙質の悪化も招く。

カチオン性の基含有ポリマーと併用される上記細長い形状のアニオン性シリカゾルの添加量が、カチオン性基含有ポリマー1重量部に対し $\text{SiO}_2$ として0.1重量部以下では、セルロース繊維、填料等の歩留り向上に殆ど有効でなく、このシリカゾルの添加量がカチオン性ポリマー1重量部に対し $\text{SiO}_2$ として10重量部位までは、添加量の増大と共に歩留り及び濾水性が向上するが、やはり多量の添加は紙の生産コストを高める。実用上好ましい添加量は $\text{SiO}_2$ として、セルロース繊維又はこれと無機質填料の含量に対し0.05~5.0重量%位である。

## ＜実施例＞

〔細長い形状のアニオン性シリカゾル（A）の調製〕

市販のJIS 3号ナトリウム水ガラス（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.22、 $\text{SiO}_2$  28.5重量％）に水を加えて $\text{SiO}_2$ 濃度3.6重量％に希釈した後、陽イオン交換樹脂（アンバーライト120B）充填のカラムにこの液を通すことにより、 $\text{SiO}_2$ 濃度3.56％、 $\text{pH}$  2.81、電導度730  $\mu\text{s}/\text{cm}$ の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。この活性珪酸のコロイド水溶液2000gをガラス製容器に入れ、10重量％の塩化カルシウム水溶液8.0gを攪拌下に室温で添加し、30分後更に10重量％の水酸化ナトリウム水溶液12.0gを攪拌下に室温で添加した。この混合液の $\text{pH}$ は7.6、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比80であった。

次いでこの混合液をステンレス製オートクレーブに仕込み、130℃で攪拌下6時間加熱して $\text{SiO}_2$  3.52重量％、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比101及び $\text{pH}$  9.64のシリカゾルを得た。次いで

た後、このゾルを限外濾過装置によりシリカ濃度1.0重量 $\text{SiO}_2$ まで濃縮することによりシリカゾル（B）を得た。得られたゾルは比重1.051、 $\text{pH}$  9.10、粘度12 c.p.、 $\text{SiO}_2$  10.2重量％、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比95、 $\text{MgO}$  280 ppmであった。このゾルのコロイダルシリカ粒子は電子顕微鏡観察から細長い形状を有しており、太さ4～6  $\mu\text{m}$ であることを認めた。動的光散乱法による粒子径は154  $\mu\text{m}$ 、BET粒子径6.2  $\mu\text{m}$ であった。

## 〔バルブスラリーの調製〕

針葉樹晒クラフトドライバルブ90gと広葉樹晒クラフトドライバルブ270gを水25kgに加え、一昼夜放置した後、これを実験用叩解機にてカナディアンスタンダードフリーネス（CSF）が350  $\mu\text{m}$ になるように叩解し、バルブスラリーを調製した。

## 実施例1

上記叩解したバルブスラリーに定着剤として硫酸アルミニウム水溶液、ロジンサイズ剤、カオリ

ンのシリカゾルを限外濾過装置により濃縮して $\text{SiO}_2$ 濃度20重量％の濃縮シリカゾル（A）を得た。このゾルは遊離のカルシウムイオンを含まず、比重1.129、 $\text{pH}$  9.24、粘度84 c.p.、 $\text{SiO}_2$  20.2％、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比124、 $\text{CaO}$  0.113重量％、 $\text{Cl}^-$  190 ppm、 $\text{SO}_4^{--}$  20 ppmであった。またこのゾルのコロイダルシリカ粒子は電子顕微鏡観察から細長い形状の粒子であり、太さは10～14  $\mu\text{m}$ であることを認めた。動的光散乱法による粒子径は84.6  $\mu\text{m}$ 、BET粒子径12.1  $\mu\text{m}$ であった。

〔細長い形状のアニオン性シリカゾル（B）の調製〕

上記活性珪酸のコロイド水溶液（ $\text{SiO}_2$  3.56％、 $\text{pH}$  2.81）2000gをガラス製容器に採り、これに10％塩化マグネシウム水溶液4.8gを攪拌しながら添加し、次いで10重量％の水酸化ナトリウム水溶液13.5gを攪拌しながら添加することにより、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比70、 $\text{pH}$  7.82の混合液を得た。次いでこれを100℃5時間加熱し

ン（チャイナクレイ）、水及び硫酸水溶液を加え、バルブ濃度0.35重量％、カオリン0.15重量％、硫酸アルミニウム（18水和物）0.0035重量％、ロジンサイズ剤0.0015重量％、カオリン／バルブ比43重量％及び $\text{pH}$  4.5の製紙原液を作成した。該原液のファイン成分は35重量％であった。次いで上記製紙原液500gに攪拌下、置換度0.04のカチオン化じゃがいもデンプンを100℃20分間クッキングすることにより得られたカチオン性デンプンの0.5重量％水溶液5.0gを加え、次いで細長い形状のシリカゾル（A）の希釈液（シリカ濃度0.5重量％に希釈したもの）1.5gを加えた後、ファイン成分の歩留りを下記方法で測定した。

尚、この例でのカチオン性デンプン／（バルブ＋填料）比は1.0重量％、細長い形状を有するアニオン性コロイダルシリカ／（バルブ＋填料）比は0.3重量％である。測定結果は表1に示す。

（ファイン成分の歩留り測定法）

ダイナミックドレネージジャー（Britt-Jar）

テスト法 (Britt, K.W.:Tappi, 56 (10) 46~50, 1973) に従って次の様にして行なった。

- (1) 500 g の製紙原液をジャー中に採取し、800 rpm で攪拌を行う。製紙原液中の正確な乾燥固形分 (パルプ+無機質填料) 濃度を C 重量%とする。
- (2) これにカチオン性基含有ポリマーの水溶液を添加して計時を開始する。
- (3) 30 秒後にアニオン性シリカゾルを添加する。
- (4) 更に15 秒後に排水を開始し、30 秒間白水を採取する。この間の白水量を X ml とする。  
(金網は200 メッシュの抄網を用い、ガラス管の穴径を調節し、30 秒間の流量がほぼ100 ml になるようにした。)
- (5) この白水を、予め105℃での乾燥重量 (W<sub>1</sub>, g) を測定してある定量用濾紙 (東洋濾紙製5 C) にて濾過し、105℃で乾燥して重量 (濾紙+ファイン成分) を測定する。この重量を W<sub>2</sub> g とする。
- (6) 元の製紙原液中の全ファイン成分 (微細パ

ルプ+無機質填料) の重量%を別法で予め求めておく。この値を F % とする。

- (7) ファイン成分の歩留りは次式によって計算する。

ファイン成分の歩留り (重量%)

$$= \frac{C \times F - \frac{10000}{X} (W_2 - W_1)}{C \times F} \times 100$$

更に、アニオン性シリカゾル (B) についても、上記同様にして歩留りを測定し、表1に記載の結果を得た。

#### 実施例2

上記叩解したパルプスラリーに重質炭酸カルシウム、水及び硫酸水溶液を加え、パルプ濃度0.35重量%、重質炭酸カルシウム0.15重量%、重質炭酸カルシウム/パルプ比4.3重量%及びpH7.10の製紙原液を作成した。該原液のファイン成分は35重量%であった。次いでこの製紙原液500gに攪拌下、置換度0.04のカチオン化じゃがいもデンプンを100℃20分間クッキングするこ

とにより得られたカチオン性デンプンの0.5重量%水溶液5.0gを加え、次いで細長い形状を有するアニオン性シリカゾル (A) をシリカ濃度0.5重量%に希釈したもの1.5gを加えた後、ファイン成分の歩留りを測定した。アニオン性シリカゾル (B) についても同様にして歩留り測定を行ない、これら結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例2においてカチオン性デンプン溶液の代わりに、置換度0.15のカチオン性ポリアクリルアミド水溶液 (濃度0.5%) 1.0g加えた以外は、実施例2と同じ方法で歩留りを測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例1~2

比較例1として、カチオン性デンプンもアニオン性シリカゾルも添加しない他は実施例1と同様にしてファイン成分の歩留りを測定したところ、11.8重量%であった。

同様にして、比較例2として、カチオン性デンプン、アニオン性シリカゾルのいずれも添加しな

いて実施例2に従って歩留りを測定したところ、25.7重量%であった。

#### 比較例3

カチオン性デンプンは加えたが、アニオン性シリカゾルは加えない他は実施例1と同様にして歩留りを測定したところ、24.1重量%であった。

#### 比較例4~6

従来から用いられている市販の球状シリカゾル (C) (比重1.129、pH9.78、粘度2.5 c.p., SiO<sub>2</sub> 20.1重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O滴定法モル比90、BET法粒子径12.0 μm、動的光散乱法粒子径23 μm) と同じく市販の球状シリカゾル (D) (比重1.132、pH9.32、粘度4.2 c.p., SiO<sub>2</sub> 20.2重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O滴定法モル比54、BET法粒子径5.2 μm) を用意し、これらを用いた他は実施例1と同様にして比較例4の、また実施例2と同様にして比較例5の、そして実施例3と同様にして比較例6の各歩留り測定を行った。結果は表1に示されている。

表 1

用いられたシリカゾル	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	4	5	6
(A)	40.5	61.2	55.0	—	—	—
(B)	44.2	77.2	71.5	—	—	—
(C)	—	—	—	27.2	40.6	37.5
(D)	—	—	—	31.6	64.0	58.8

上記実施例1と比較例4、実施例2と比較例5、及び実施例3と比較例6の各用いられたシリカゾル(A)と(C)の場合の対比及び(B)と(C)の場合の対比により、従来の球状シリカゾルの代わりに細長い形状のシリカゾルを用いると歩留りが著しく向上することが認められる。

#### 実施例4

細長い形状のアニオン性シリカゾル(A)と(B)の各々をシリカ濃度0.5重量%に水で希釈した液を用意し、これらをパルプと填料の含量に対しSiO<sub>2</sub>として0.1重量%と0.5重量%となる量用いた他は実施例1と同様にして歩留りを測定し

パルプと無機質填料の合計濃度を0.3重量%に調整した他は実施例1に用いたものと同じ組成の製紙原液が用意された。この原液1000gを1000rpmの攪拌下、カナディアンスタンダードフリーネステスターを用いて20℃で濾水度を測定したところ、510mlであった。

次いで、上記製紙原液に、この原液中のパルプと無機質填料の含量に対し前記細長い形状のシリカゾル(A)をSiO<sub>2</sub>として0.1重量%量添加した他は実施例1と同様にして、そしてこの添加の直後に上記同様にして濾水度を測定した。結果は表3に示した。

更に、上記シリカゾル(A)の添加量を0.3重量%と0.5重量%に増加させた場合について、上記同様にして濾水度を測定し、表3記載の結果を得た。

今度は、上記シリカゾル(A)の代わりに前記細長い形状のシリカゾル(B)を用いて、上記同様SiO<sub>2</sub>として添加量0.1重量%、0.3重量%及び0.5重量%における濾水度を測定し、表3記載の

ところ、表2に示す結果が得られた。

#### 比較例7

細長い形状のアニオン性シリカゾルの代わりに球状のシリカゾル(C)と(D)を用いた他は実施例4と同様にして歩留りを測定した。結果を表2に示す。

表 2

用いられたシリカゾル	実 施 例 4		比 較 例 7	
	SiO <sub>2</sub> 添加量(重量%)		SiO <sub>2</sub> 添加量(重量%)	
	0.1	0.5	0.1	0.5
(A)	33.8	46.2	—	—
(B)	36.2	50.4	—	—
(C)	—	—	25.6	30.4
(D)	—	—	29.2	35.8

上記実施例4と比較例7との対比により、シリカゾルの添加量が少ない場合及び多い場合のいずれも、細長い形状のシリカゾルは歩留りを著しく向上させていることが判る。

#### 実施例5

結果を得た。

#### 比較例8

実施例5で調製された製紙原液に、この原液中のパルプと無機質填料の含量に対し1.0重量%のカチオン性デンプンは加えたが、アニオン性シリカゾルは加えなかった製紙原液について、実施例5と同様にして濾水度を測定したところ、533mlであった。

#### 比較例9

細長い形状のシリカゾルの代わりに前記球状のシリカゾル(C)と(D)を用いた場合について、実施例5と同様にして濾水度を測定し表3記載の結果を得た。

表 3

用いられたシリカゾル	実施例 5			比較例 9		
	SiO <sub>2</sub> 添加量(重量%)			SiO <sub>2</sub> 添加量(重量%)		
	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
(A)	565	598	618	—	—	—
(B)	580	617	629	—	—	—
(C)	—	—	—	558	576	592
(D)	—	—	—	568	601	610

上記実施例5と比較例9とを対比すると、従来から用いられていた球状シリカゾルの代りに細長い形状のシリカゾルを用いると、抄紙工程における濾水度を著しく改良できることが認められる。  
 <発明の効果>

カチオン性基含有ポリマーと細長い形状のアニオン性シリカゾルとを製紙原液に加えてから抄紙することによる本発明の製紙方法によると、抄紙工程でのパルプ又はこれと無機質填料の歩留り及び濾水性を著しく向上させることができる。この改良は、製紙工業において、白水処理コストの低

減、白水の再利用率の向上及び乾燥のための所要エネルギーの節減をもたらす。更に、本発明の方法により得られた製品の紙は、紙力強度、紙質、地合等も良好であるのみならず、本発明の方法によると、一定品質に紙を生産することができる。更に本発明の製紙方法によると、紙の生産性、製造マシンの耐久性等も向上し、紙の生産コストを低減させることができる。

かかる本発明による数々の利点は、5〜20ミリミクロンの範囲内のほぼ一様な太さで一平面内だけに伸長を有すると言う独特な細長い形状のアニオン性コロイダルシリカ粒子が、液中に懸濁している微細な荷電粒子に作用して、これを強い凝集力をもって凝集せしめるという特性によるものである。従って、製紙原液への添加のみならず、微細懸濁粒子を凝集せしめることを利用する他の技術分野においても、上記細長い形状のシリカゾルは有用である。

出 願 人 日産化学工業株式会社



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-074695

(43)Date of publication of application : 14.03.1990

(51)Int.Cl.

D21H 17/67

D21H 17/28

D21H 17/33

(21)Application number : 63-224342

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.09.1988

(72)Inventor : WATABE YOSHITANE  
ANDO MIKIO  
MATSUMURA MITSUNOBU  
TANIMOTO KENJI

## (54) PAPER MAKING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve yield of cellulose and inorganic filler and simultaneously contrive improvement of drainage properties and production efficiency by adding a specific anionic silica sol and cationic group-containing polymer to a papermaking dope.

CONSTITUTION: An anionic silica gel having nearly uniform thickness within the range of 5-20m $\mu$  and having fine and long shape stretched on only one plane and 40-300m $\mu$  particle size by dynamic light scattering method and cationic group-containing polymer are added to a papermaking raw material containing a cellulose fiber or cellulose fiber and inorganic filler. In the addition amount thereof, SiO<sub>2</sub> of silica sol is used at a ratio of 0.1-10 pts.wt. based on 1 pts.wt. polymer and the polymer is used at an amount of 0.05-10.0wt.% based on the total amount of cellulose fiber or the cellulose fiber and inorganic filler.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]